

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-070120

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

-----  
(51)Int.Cl. C01B 33/154

C12H 1/04

-----  
(21)Application number : 03-198653 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 12.07.1991 (72)Inventor : TERASE KUNIIHIKO

SANADA YASUHIRO

MORI HIROO

YARITA TOMIO

-----  
(54) SILICA GEL FOR STABILIZATION OF BEER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a silica gel for the stabilization of beer capable of selectively and exclusively removing the clouding substances in beer.

CONSTITUTION: The objective silica gel for the stabilization of beer has the following characteristics. The specific surface area is 200-500m<sup>2</sup>/g, the fine pore volume is 0.5-2.0cc/g, the average pore radius is 60-200Å, the ratio x of the peak intensity at 3500cm<sup>-1</sup> to the peak intensity at 1800 cm<sup>-1</sup> in infrared absorption spectrum is 0.5<x<2.5 and the ratio y of the peak intensity at 3750cm<sup>-1</sup> to the peak intensity at 3500cm<sup>-1</sup> in infrared absorption spectrum is 1.0<y<9.

-----

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 18.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3302029

[Date of registration] 26.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 26.04.2005

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-70120

(43) 公開日 平成5年(1993)3月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/154		6971-4G		
C 1 2 H 1/04		8114-4B		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-198653	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月12日	(72) 発明者	寺瀬 邦彦 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社千葉工場内
		(72) 発明者	真田 恭宏 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社千葉工場内
		(72) 発明者	森 広雄 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社千葉工場内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビールの安定化処理用シリカゲル

(57) 【要約】

【目的】 ビール中の混濁物質のみを選択的に除去可能な、ビール安定化処理用シリカゲルを得る。

【構成】 比表面積200～500m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.5～2.0cc/g、平均細孔半径60～200Åであり、赤外線吸収スペクトルにおいて、1800cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する3500cm<sup>-1</sup>のピーク強度の比率xが、0.5<x<2.5の範囲にあり、3500cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する、3750cm<sup>-1</sup>のピーク強度の比率yが、1.0<y<9の範囲にあることを特徴とするビールの安定化処理用シリカゲル。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】比表面積 $200\sim500\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.5\sim2.0\text{cc/g}$ 、平均細孔半径 $60\sim200\text{\AA}$ であり、赤外線吸収スペクトルにおいて、 $1860\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $3500\text{cm}^{-1}$ のピーク強度の比率 $x$ が、 $0.5 < x < 2.5$ の範囲にあることを特徴とするビールの安定化処理用シリカゲル。

【請求項2】赤外線吸収スペクトルにおいて、 $3500\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する、 $3750\text{cm}^{-1}$ のピーク強度の比率 $y$ が、 $1.0 < y < 9$ の範囲にあることを特徴とする請求項1のビールの安定化処理用シリカゲル。

【請求項3】請求項1または請求項2のシリカゲルを用いて、ビールの混濁蛋白質を除去する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビールの安定化処理用シリカゲルに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ビールは大麦の麦芽およびホップを主原料とする発酵製品である。その製造工程においては、上述原料に起因する蛋白質やポリフェノールが副生する。これらの副生物を除去することなくビール中に残存させると、保存中にコロイド状に会合し、混濁を生じ、特に淡色ビールにおいては、その透明な外観が失われて、商品価値が著しく損なわれるという問題がある。

【0003】このようなビールの混濁を防止する方法として、従来より、タンニン、パバイン、ポリビニルポリピロリドン(PVPP)あるいはシリカゲル等を用いて、混濁の原因である蛋白質、ポリフェノールを効率的に除去する試みが行われてきた。これらのなかでもシリカゲルによるものは、ビールの泡、香り、味などの品質を損ねることが少ないので広く用いられている。

【0004】例えば、特開平1-165363号公報には、比表面積 $300\sim700\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.0\sim2.0\text{cc/g}$ 、平均細孔半径 $100\sim180\text{\AA}$ であり、かつ平均粒子径 $5\sim20\mu\text{m}$ の球状シリカゲルを用いることが記載されている。また、特公平3-27483号公報には、比表面積 $530\sim720\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.9\sim1.5\text{cc/g}$ 、平均細孔半径 $50\sim120\text{\AA}$ 、含水量 $7\sim25\text{重量}\%$ (湿量基準)の含水シリカゲルを用いることが記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ビールの安定化処理用シリカゲルの混濁物質に対する作用機構は、シリカゲル細孔への混濁物質の選択的吸着に起因すると考えられるが、これ以外にシリカゲル表面のシラノール基の存在状態に由来する静電的捕捉除去が挙げられる。本発明は、シリカゲルの細孔構造だけでなく表面物性を最適化して、ビールを安定化させる効果の高いシリカゲルを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、比表面積 $200\sim500\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.5\sim2.0\text{cc/g}$ 、平均細孔半径 $60\sim200\text{\AA}$ であり、赤外線吸収スペクトルにおいて、 $1860\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する $3500\text{cm}^{-1}$ のピーク強度の比率 $x$ が、 $0.5 < x < 2.5$ の範囲にあることを特徴とするビールの安定化処理用シリカゲルを提供するものである。

【0007】上述のように、ビールの混濁の原因は蛋白質やポリフェノールであるが、ビール中の蛋白質には、ビールの主要特性である泡立ちや泡持ちに関連する起泡蛋白質も存在する。したがって、ビールの風味、香味、泡等のビール固有の特徴を損なうことなく、混濁蛋白質、ポリフェノールのみを選択的に除去することが重要である。本発明のシリカゲルの物性は、このような観点から規定されるものである。

【0008】比表面積は、 $200\sim500\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが必要である。比表面積が、 $200\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、十分な吸着能力が得られない。比表面積が、 $500\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合は、起泡蛋白等の有用成分をも吸着除去するおそれがあるので不適当である。

【0009】細孔容積は、 $0.5\sim2.0\text{cc/g}$ の範囲内にあることが必要である。細孔容積が $0.5\text{cc/g}$ 未満の場合は、混濁成分の吸着量が不足するおそれがあり不適当である。細孔容積が $2.0\text{cc/g}$ を超える場合は、シリカゲルの機械的強度が不足して、ビールの処理時にシリカゲルが破砕微粉化し、後の濾過工程に時間を要するので不適当である。

【0010】平均細孔半径は、 $60\sim200\text{\AA}$ であることが必要である。平均細孔半径が $60\text{\AA}$ 未満の場合は、十分な吸着能力が得られないので不適当である。平均細孔半径が $200\text{\AA}$ を超える場合は、起泡蛋白質等の有用な成分も吸収してしまうおそれがあるので不適当である。

【0011】本発明のシリカゲルは、次のような赤外線吸収スペクトルを示すことが必要である。シリカゲルの赤外線吸収スペクトルには、シロキサン( $\text{Si-O-Si}$ )結合に由来する $1800\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク、シラノール基( $\text{Si-OH}$ )に由来する吸収ピークなどが現れる。シラノール基に由来する吸収ピークは、隣接したシラノールが水素結合で会合した、会合性シラノール基に由来する $3500\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークと、そのような水素結合を起こしていない孤立シラノール基に由来する $3750\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークの2種類ある。

【0012】シロキサン結合に由来する $1860\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する、会合性シラノール基に対応する $3500\text{cm}^{-1}$ のピーク強度の比率を $x$ とすると、本発明のシリカゲルでは、 $0.5 < x < 2.5$ の範囲であることが必要である。この場合、十分な混濁蛋白質の除去効果が発現する。 $x$ が $0.5$ 以下の場合、蛋白質を静電的に除去しようとするシラノール基の絶対量が少

な過ぎるため不適当である。xが2.5以上の場合、シラノール基同士の会合性が極端に進み、混濁蛋白質との親和性が減少するので不適当である。より好ましい範囲は、 $1.0 < x < 1.5$ である。

【0013】さらに、会合性シラノール基に由来する $3500\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度に対する、孤立シラノール基に由来する $3750\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度の比率をyとすると、 $1.0 < y < 9$ の範囲にあることが好ましい。yが1.0以下の場合、シラノール基同士の会合性が極端に進み、混濁蛋白質との親和性が減少するので不適当である。yが9以上の場合、蛋白質を静電的に除去しうところのシラノール基の絶対量が少な過ぎるため不適当である。 $1.1 < y < 5$ の場合、より好ましい。

【0014】一般的に、含水物質においては含水率の増大につれて微生物の増殖の可能性が増大することが知られており、含水率が高い場合は、ビールの安定化処理用シリカゲルとして不適当である。この観点からも含水率は低く保つことが好ましく、含水率が7重量%以下の場合、大腸菌、カビ等の増殖を十分抑制できるので、さらに好ましい。

【0015】また、最終的にビールに接触させるシリカゲルの粒子径としては、ビールとシリカゲルの分離方法、接触時間により、適宜選択されるが、平均粒子直径が $1 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあるのが好ましい。

【0016】本発明のシリカゲルの製造方法は特に限定されず、種々の方法を採用することができる。細孔特性の制御については、特に限定されず従来公知の技術を使用することができる。赤外線吸収スペクトルについて、上記の物性を付与する手段は、例えば、シリカヒドロゲルから水分を除去する際に、焼成の温度及び時間を制御することにより達成される。

【0017】焼成の温度としては、 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。焼成温度が $350^\circ\text{C}$ を超える場合は、yの値が大きくなりすぎるおそれがあるので、好ましくない。また、焼成の時間が長すぎる場合は、xの値が0.\*

\*5以下になってしまう恐れがある。例えば、焼成温度が $200^\circ\text{C}$ の場合は、焼成時間は、 $2 \sim 36$ 時間程度が適当であり、焼成温度が $300^\circ\text{C}$ の場合は、焼成時間は $0.1 \sim 24$ 時間程度が適当である。

【0018】

【作用】本発明のシリカゲルの、ビール中の蛋白質、ポリフェノール等混濁物質の除去機構は、必ずしも明確ではないが、細孔構造の最適化により、起酵蛋白質と区別して、混濁物質だけを選択的に除去することが可能になるものと思われる。さらに、赤外線吸収スペクトルは、表面物性を反映するものと考えられる。本発明のシリカゲルでは、表面のシラノールの量、存在形態が最適化されているので、静電力に基づく混濁物質の選択的除去も可能になるものと思われる。

【0019】

【実施例】

(シリカゲルの合成)3号ケイ酸ナトリウム水溶液を、 $\text{SiO}_2$ 換算濃度が5重量%になるように希釈した。これを $40^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌しながら、20重量%の硫酸水溶液を $\text{pH}=10$ になるまで10分間かけて添加し、部分的に中和されたシリカスラリーを得た。このスラリーを攪拌しながら、 $70^\circ\text{C}$ に昇温し、さらに20重量%の硫酸を $\text{pH}=6$ になるまで60分の時間をかけて添加し、完全に中和したシリカスラリーを得た。このスラリーを水洗濾過し、シリカヒドロゲルとし、乾燥後焼成することにより、表1に示すような種々の物性のシリカゲルを得た。

【0020】シリカゲルの細孔特性は、窒素吸脱着法で測定した。ここで、比表面積はBET法、細孔容積はBJT法によって求めた。平均細孔半径は、細孔容積の細孔半径に対する累積分布において、全体の細孔容積に対して50%の体積の値を示す細孔半径である。赤外線吸収スペクトルは、試料をKBrで希釈し、拡散反射光により測定した。

【0021】

【表1】

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{cc/g}$ )	平均細孔半径 ( $\text{\AA}$ )	IRピーク比	
				x	y
実施例1	283	1.22	95	1.0	4.0
” 2	218	1.11	132	0.9	4.1
” 3	480	0.93	85	2.4	1.5
” 4	330	1.30	128	1.8	2.2
比較例1	450	1.10	105	3.0	0.9
” 2	700	0.70	69	3.5	0.9
” 3	180	0.40	158	0.2	23.0

【0022】(ビールの安定化処理試験)工場で主発酵 50 した直後の若ビールを、 $-1^\circ\text{C}$ で1カ月貯蔵した後、表

5

1のそれぞれのシリカゲルを、ビール1リットルに対し0.5gの割合で添加し、濾過により除去した。濾過されたビールを50℃の恒温槽に3日間保存し、続いて0℃の恒温槽に24時間保存し、さらに20℃の恒温槽で20時間保存した。このビールの濁度を20℃でヘイズメーターを用いて測定した。結果を、EBC濁度単位で表2に示す。比較として、シリカゲルによる処理を行わないビールについての測定結果も示す。

【0023】(泡持ち性) 前述の濾過直後のビールを25℃に保持し、シグマ値測定法に準拠して行った。(Methods of Analysis of the American Society of Brewing Chemists 誌) 結果を表2に示す。比較として、シリカゲルによる処理を行わないビールについての測定結果も示す。

【0024】

【表2】

	濁度 (EBC)	シグマ値 (秒)
実施例1	1.0	115
" 2	1.0	124
" 3	1.5	118
" 4	0.7	119
比較例1	2.1	95
" 2	2.7	98
" 3	2.8	89
未処理品	3.0	125

20

30

【0025】

フロントページの続き

(72)発明者 鍵田 富雄

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内